

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 44 40 245 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 40 245.7-44  
㉑ Anmeldetag: 11. 11. 94  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 8. 2. 96

㉔ Int. Cl.®:  
C 08 B 11/08  
C 08 B 11/193  
C 12 S 3/04  
C 08 B 1/06  
// B01J 31/02

DE 44 40 245 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:

Thüringisches Institut für Textil- und  
Kunststoff-Forschung eV, 07407 Rudolstadt, DE

㉖ Vertreter:

Fechner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 53773  
Hennef

㉗ Erfinder:

Michels, Christoph, Dr., 07407 Rudolstadt, DE;  
Meister, Frank, Dr., 06132 Halle, DE

㉘ Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcelluloseethern mit einem Substitutionsgrad DS < 2

㉙ Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern mit einem Substitutionsgrad DS < 2 aus Cellulose und Epoxyalkanen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß man a) Cellulose bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 10 mit Cellulase in einer Menge in dem Bereich von 0,1 bis 10 Masse-%, bezogen auf Cellulose, in einer wäßrigen Flotte enzymatisch vorbehandelt, b) die enzymatisch vorbehandelte Cellulose von der wäßrigen Flotte abtrennt, und c) die abgetrennte Cellulose mit dem Epoxyalkan in einem Molverhältnis im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 10 in Gegenwart einer katalytischen Menge einer quaternären Ammoniumbase bei Temperaturen in dem Bereich von 20 bis 90°C zu dem Celluloseether umsetzt. Das Verfahren vermeidet den Weg über die Bildung von Alkali-cellulose und liefert Celluloseether, die bei geringem Substitutionsgrad thermoplastisch und biologisch abbaubar sind.

DE 44 40 245 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcelluloseethern mit einem Substitutionsgrad  $DS < 2$  aus Cellulose und Epoxyalkanen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Die Umsetzung von Cellulose mit niederen Epoxyalkanen erfordert die Aktivierung der Cellulose, die bislang durch alkalische Behandlung unter Bildung von Alkalicellulose erfolgt. Diese Alkalisierung ist mit einem Abbau der Polymerenkette der Cellulose verbunden. Die Neutralisation des Alkali nach der Etherbildung und die Alkalisalzrückgewinnung bedeuten eine erhebliche ökonomische und ökologische Belastung. Die aus Alkalicellulose und niederen Epoxyalkanen erhaltenen Hydroxyalkylcelluloseether sind bezüglich der Gleichmäßigkeit der Substituentenverteilung auf die Glucoseeinheiten verbesserungsbedürftig, und auch die Löslichkeit und Thermoplastizität der erhaltenen Ether sind nicht optimal.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern aus Cellulose und niederen Epoxyalkanen zu schaffen, bei dem die Aktivierung der Cellulose mit Alkali und die damit verbundenen ökonomischen und ökologischen Nachteile vermieden werden. Die nach dem Verfahren gebildeten Celluloseether sollen gut löslich sein und gutes Fadenziehvermögen zeigen. Darüber hinaus sollen die Ether selbst und/oder die aus ihnen gebildeten Celluloseetherester trotz des geringen Substitutionsgrades  $DS < 2$  thermoplastisch und darüber hinaus auch biologisch abbaubar sein. Schließlich soll ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern aus Cellulose und Epoxyalkanen geschaffen werden, dessen Produkte und/oder durch Modifizierung der Substituenten erhaltenen Weiterverarbeitungsprodukte sich als Matrixmaterialien für cellulosische Faserverbundwerkstoffe eignen. Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man

- a) Cellulose bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 10 mit Cellulase in einer Menge in dem Bereich von 0,1 bis 10 Masse-%, bezogen auf Cellulose, in einer wäßrigen Flotte enzymatisch vorbehandelt,
- b) die vorbehandelte Cellulose von der wäßrigen Flotte abtrennt, und
- c) die abgetrennte Cellulose mit dem Epoxyalkan in einem Molverhältnis im Bereich 1 : 0,5 bis 1 : 10 in Gegenwart einer katalytischen Menge einer quaternären Ammoniumbase bei Temperaturen in dem Bereich von 20 bis 90°C zu dem Celluloseether umsetzt.

Das Verfahren vermeidet durch die enzymatische Vorbehandlung der Cellulose nicht nur die mit der Bildung von Alkalicellulose verbundenen Nachteile, wie z. B. Anfall und Beseitigung von Alkalisalzen, sondern die enzymatisch vorbehandelte Cellulose zeigt überraschenderweise eine hohe und gleichmäßig verteilte Reaktionsfähigkeit, so daß es in Stufe c) zur Bildung eines Celluloseethers mit hoher Gleichmäßigkeit der Ethergruppenverteilung auf die Glucoseeinheiten der Cellulose kommt. Dies wiederum hat bei dem gebildeten Ether selbst und/oder dem daraus gebildeten Etherester trotz des geringen Substitutionsgrades thermoplastisches Verhalten zur Folge. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Celluloseether wie auch die daraus durch Veresterung mit z. B. Säurechloriden/anhydriden gebildeten Celluloseetherester sind mit nativen und regenerierten Cellulosefasern gut verträglich und können mit diesen zu vollcellulosischen, biologisch abbaubaren Faserverbundwerkstoffen verarbeitet werden. Sie können darüber hinaus durch Verformungsverfahren, wie Verspinnen, Blasformen, Formpressen usw. zu biologisch abbaubaren Formkörpern verarbeitet werden.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man die Vorbehandlung mit einem Cellulasegehalt, bezogen auf Cellulose, in dem Bereich von 0,5 bis 3,0 Masse-% durch. Die Vorbehandlungstemperatur liegt vorzugsweise in dem Bereich von 30 bis 60°C. Ferner wird es bevorzugt, die Vorbehandlung mit einem Flottenverhältnis Cellulose/Wasser in dem Bereich von 1 : 3 bis 1 : 30, insbesondere von 1 : 5 bis 1 : 20 durchzuführen. Der pH-Wert liegt zweckmäßig in dem Bereich von 4,5 bis 8.

Vorzugsweise schlägt man die Cellulose vor der enzymatischen Vorbehandlung in der wäßrigen Flotte auf. Die Cellulase kann bei dieser Vorstufe in der Flotte bereits enthalten sein, oder sie kann erst nach dem Aufschlagen der Flotte zugesetzt werden. Durch diese Vorstufe wird die enzymatische Aktivierung der Cellulose begünstigt und die Dauer der enzymatischen Vorbehandlung verkürzt. Vorzugsweise liegt die Dauer der enzymatischen Vorbehandlung in dem Bereich von 0,2 bis 3 Stunden, insbesondere in dem Bereich von 0,75 bis 2,0 Stunden.

Die von der Flotte in Stufe b) abgetrennte Cellulose kann vor dem Eintritt in die Stufe c) auf eine Temperatur in dem Bereich von 70 bis 90°C erwärmt werden, wodurch die noch vorhandenen Cellulasen zerstört und die enzymatische Aktivierung beendet wird.

Zweckmäßigerweise führt man die in Stufe b) abgetrennte Flotte nach der Ergänzung des verbrauchten Enzyms in die Stufe a) zurück, wodurch die Kosten für das Enzym minimiert werden.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.

## Beispiele 1 bis 6

## Enzymatische Vorbehandlung

500 g eines Fichtensulfitzellstoffs ( $\alpha$ -cellulosegehalt 95%, durchschnittlicher Polymerisationsgrad 632 bzw. 430, bestimmt nach der Cuoxam-Methode) werden in einer Cellulasen enthaltenden, wäßrigen Flotte aufgeschlagen, unter Rühren mit 0,1 normaler Schwefelsäure bzw. Natronlauge auf den pH-Wert eingestellt, auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt und während einer definierten Zeit behandelt. Die Versuchsbedingungen sind im einzelnen in der Tabelle angegeben:

Beisp.	DP vor	Enzym	% Enz. <sup>4</sup>	FV	pH	°C	Min.	DP nach
1	632	Rucolase <sup>1</sup>	3	1:20	4,5	52	60	612
2	632	Roglyr 1538 <sup>2</sup>	1	1: 5	5,0	55	45	609
3	632	SP 424 <sup>3</sup>	3	1:10	5,0	30	120	605
4	430	SP 424	2	1:10	5,0	55	60	385
5	430	SP 640	0,5	1:15	8,0	60	90	402
6	430	SP 431	2,5	1:20	6,0	55	60	390

<sup>1</sup> Produkt der Firma Rudolph Chemie

<sup>2</sup> Produkt der Firma Rotta GmbH

<sup>3</sup> Versuchsprodukte der Firma Novo Nordisk

<sup>4</sup> Enzymgehalt bezogen auf Cellulose.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Abbau des Polymerisationsgrades unter den Bedingungen der enzymatischen Behandlung vergleichsweise gering ist. Nach der Behandlung trennt man die Cellulose durch Zentrifugieren von der enzymhaltigen Flotte und erwärmt die abgetrennte Cellulose während 5 bis 20 Minuten auf 70 bis 90°C. Die so erhaltene Cellulose gelangt, gegebenenfalls nach Trocknung, direkt zur weiteren Umsetzung. Die enzymhaltige Flotte wird nach Ergänzung des verbrauchten Enzyms wieder zum Einsatz gebracht.

#### Beispiel 7

##### Herstellung von Hydroxyethylcellulose

0,37 mol eines nach Beispiel 3 behandelten, lufttrockenen Fichtensulfitzellstoffs werden in 600 ml DMSO suspendiert. Zur Suspension gibt man 0,1 mol Tetraethylammoniumhydroxidlösung (20%-ige in Wasser) pro mol Anhydroglycose-Einheit (AGE) und füllt die Mischung in einen Laborautoklaven. Durch wechselseitiges Anlegen von Vakuum und Schutzgas entfernt man die Luft. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 60°C werden 3,0 mol Ethylenoxid so zugegeben, daß die Temperaturdifferenz zwischen Reaktorinnenraum und Doppelmantel 10 K nicht übersteigt. Nach Beendigung der Zugabe wird weitere 4 Stunden bei konstanter Temperatur nachgerührt. Anschließend fällt man den Inhalt in die 10-fache Menge Aceton, saugt ab und wäscht mehrmals mit Aceton/Wasser (95/5). Der gut abgesaugte Niederschlag wird bis zur Gewichtskonstanz bei 45°C im Vakuum getrocknet.

#### Beispiel 8

##### Herstellung von Hydroxybutylcellulose

0,37 mol eines nach Beispiel 4 behandelten, abgeschleuderten Fichtensulfitzellstoffes werden in 400 ml DMSO suspendiert. Die Suspension wird abgesaugt und der Vorgang noch zweimal wiederholt, abschließend jedoch nicht abgesaugt. Man ergänzt der DMSO-Menge auf 600 ml, setzt 0,05 mol Tetraethylammoniumhydroxid (20%-ig in Wasser) und 2 mol 1,2-Epoxybutan pro mol AGE zu und entfernt die eingeschlossene Luft. Der Reaktor wird auf 90°C aufgeheizt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die entstandene Lösung wird in der 10-fachen Menge Aceton/Ethylacetat (50/50) ausgefällt, mit Aceton/Wasser (95/5) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Produkt hat einen Substitutionsgrad von etwa 1, ist wasserquellbar, bei ca. 170°C schmelzbar und in seinem Abbauverhalten mit dem unbehandelten Zellstoff vergleichbar.

#### Beispiel 9

##### Herstellung von Hydroxybutylhydroxyethylcellulose

0,37 mol eines nach Beispiel 6 behandelten, abgeschleuderten Fichtensulfitzellstoffs wird analog dem Beispiel 8 behandelt und suspendiert. Nach Zugabe von 0,07 mol pro Benzyltrimethylammoniumhydroxid (40%-ig in Wasser) und 1 mol 1,2-Epoxybutan pro Mol AGE wird die eingeschlossene Luft entfernt. Der Reaktor wird auf 70°C pro mol AGE temperiert. Anschließend gibt man 1,5 mol Ethylenoxid so zu, daß keine Temperaturdifferenz zwischen Innenraum und Temperiermantel registriert werden kann. Es wird 8 Stunden bei konstanten Bedingungen gerührt und analog Beispiel 8 aufgearbeitet. Der Cellulosemischether hat einen Substitutionsgrad von 0,7 bezogen auf Hydroxybutyleinheiten und von 1,2 bezogen auf Hydroxyethyleinheiten. Er schmilzt rückstandsfrei bei etwa 150°C. Sein Abbauverhalten entspricht dem des unbehandelten Zellstoffs.

## Vergleichsbeispiel

60 g wasserfreier Zellstoff werden in 18,5%iger Natronlauge suspendiert und 20 Minuten bei 40°C darin gerührt. Anschließend preßt man die Natroncellulose ab, suspendiert in 650 ml DMSO und füllt die Suspension zusammen mit 2,0 mol 1,2-Epoxybutan in das Reaktionsgefäß. Der Reaktor wird mehrfach sekuriert. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 70°C wird das Ethylenoxid (3,0 mol) so zugegeben, daß keine Temperaturdifferenz zwischen dem Reaktorinnenraum und dem Temperiermantel registriert werden kann. Nach vollendeter Zugabe wird bei konstanter Temperatur und Rührerdrehzahl noch 8 Stunden nachgerührt. Die festen Reaktionsprodukte werden mehrfach mit Aceton bzw. Methanol gewaschen und im Vakuum bei 50°C bis zur Massekonstanz getrocknet. Der erhaltene Cellulosemischether hat einen Substitutionsgrad von < 0,1 bezogen auf Hydroxybutyleinheiten und von 1,6 bezogen auf Hydroxyethyleinheiten. Er schmilzt nicht homogen auf, sondern zeigt lediglich eine Erweichung bei etwa 180°C. Der Cellulosemischether war nicht biologisch abbaubar.

Die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit wurde in allen Fällen durch TZO Oberflächentechnik GmbH Leipzig nach US-Standard-Verfahren durchgeführt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcelluloseethern mit einem Substitutionsgrad DS < 2 aus Cellulose und Epoxyalkanen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) Cellulose bei Temperaturen zwischen 20 und 70°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 10 mit Cellulase in einer Menge in dem Bereich von 0,1 bis 10 Masse-%, bezogen auf Cellulose, in einer wäßrigen Flotte enzymatisch vorbehandelt,
  - b) die enzymatisch vorbehandelte Cellulose von der wäßrigen Flotte abtrennt, und
  - c) die abgetrennte Cellulose mit dem Epoxyalkan in einem Molverhältnis im Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 10 in Gegenwart einer katalytischen Menge einer quaternären Ammoniumbase bei Temperaturen in dem Bereich von 20 bis 90°C zu dem Celluloseether umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung mit einem Cellulasegehalt in dem Bereich von 0,5 bis 3,0 Masse-% durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung bei einer Temperatur in dem Bereich von 30 bis 60°C durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung mit einem Flottenverhältnis Cellulose/Wasser in dem Bereich von 1 : 3 bis 1 : 30 durchführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung bei einem pH-Wert in dem Bereich von 4,5 bis 8 durchführt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose vor der enzymatischen Vorbehandlung in der wäßrigen Flotte aufschlägt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die von der Flotte abgetrennte Cellulose vor dem Eintritt in die Stufe c) auf eine Temperatur in dem Bereich von 70 bis 90°C erwärmt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Stufe b) abgetrennte Flotte nach Ergänzung des verbrauchten Enzyms in die Stufe a) zurückführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Stufe c) in Gegenwart von 0,02 bis 0,5 mol der quaternären Ammoniumbase pro mol Anhydroglucose-Einheit (AGE) durchführt.